Ueber einige organische

Titan- und Siliciumverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Ernst Kornstaedt

aus Koeselitz i. Pomm.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1900.

Ref. Herr Prof. Dr. A. Michaelis

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser

Einleitung.

Schon seit längerer Zeit sind Derivate der sekundären aliphatischen Amine, welche an Stelle des Aminwasserstoffs Halogene, Elemente der siebenten Reihe des periodischen Systems, enthalten, bekannt.

Nach Untersuchungen von A. Michaelis und dessen Schülern sind aber auch die Elemente der anderen Gruppen in die sekundären aliphatischen Amine und in das sich analog verhaltende Piperidin einführbar und zwar mit Hülfe der Chloride der Elemente. So haben A. Michaelis und K. Luxembourg[1] die Elemente oder Radicale der Chloride der sechsten, fünften, vierten und dritten Gruppe in die sekundären Amine eingeführt und eine ganze Reihe beständiger und durch merkwürdige physikalische Eigenschaften ausgezeichneter Verbindungen erhalten, und zwar:

1. Thiodiamine und Dithiodiamine der allgemeinen Formel $(R_2N)_2S$ und $(R_2N)_2S_2$;

2. N-Chlorphosphine der allgemeinen Formel $R_2N\text{-}PCl_2$;

3. N-Oxychlorphosphine der allgemeinen Formel $R_2N\text{-}POCl_2$;

[1]) Ber. 28, 165, 1017; 29, 710.

4. N-Sulfochlorphosphine der allgemeinen Formel $R_2N\text{-}PSCl_2$;

5. N-Chlorarsine der allgemeinen Formel $R_2N\text{-}AsCl_2$;

6. N-Chlorsilicine der allgemeinen Formel $R_2N\text{-}SiCl_3$;

7. N-Chlorborine der allgemeinen Formel $R_2N\text{-}BCl_2$.

Die Einführung der Elemente der Hauptreihe der vierten Gruppe des periodischen Systems Si, Sn und Pb in die sekundären aliphatischen Amine und in das Piperidin ist von Jerwitz[1] genau untersucht. Jerwitz erhielt bei seinen Untersuchungen Körper additioneller Natur und solche, welche durch Substitution gebildet waren. Bei Anwendung von Siliciumtetrachlorid und Diäthylamin bildet sich nach Jerwitz nach folgender Reaktionsgleichung das Diäthylaminchlorsilicin:

$$SiCl_4 + 2\,NH(C_2H_5)_2 =$$
$$SiCl_3 . N(C_2H_5)_2 + NH(C_2H_5)_2 . HCl$$

Die höheren homologen N-Chlorsilicine entstehen in derselben Weise.

Aus Zinntetrachlorid und Diäthylamin erhielt Jerwitz dagegen das Additionsprodukt

$$SnCl_4 . 2\,NH(C_2H_5)_2.$$

Dieser Körper, das Stannichloriddiäthylamin, vermochte noch zwei Moleküle Chlorwasserstoff zu addieren:

$$SnCl_4 . 2\,NH(C_2H_5)_2 + 2\,HCl =$$
$$SnCl_4 . 2\,[NH(C_2H_5)_2\,HCl],$$

so dass sich das Diäthylanimchlorostannat bildete, welches als Salz der Zinnchloridchlorwasserstoffsäure

[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1897.

angesehen werden kann; seine rationelle Formel würde dann folgende sein:

$$[NH_2(C_2H_5)_2]_2SnCl_6.$$

Die höheren homologen Stannichloriddiamine und Diaminchlorostannate stellte Jerwitz ebenfalls dar.

Das Diamylaminchlorostannat war jedoch nicht mehr darstellbar, da sich das Stannichloriddiamylamin mit Chlorwasserstoff zerzetzte:

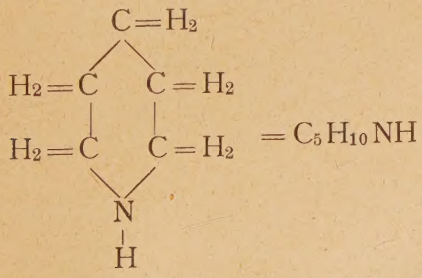
$$SnCl_4 . 2\,NH(C_5H_{11})_2 + 2\,HCl =$$
$$SnCl_4 + 2\,NH(C_5H_{11})_2\,HCl.$$

Die den Diaminchlorostannaten analog zusammengesetzten Diaminchloroplumbate sind auch von Jerwitz erhalten worden, so z. B. das Diäthylaminchloroplumbat der rationellen Formel

$$PbCl_6[NH_2(C_6H_5)_2]_2 \quad \text{oder}$$
$$PbCl_4\,2[NH(C_2H_5)_2HCl]$$

und die höheren Homologen desselben.

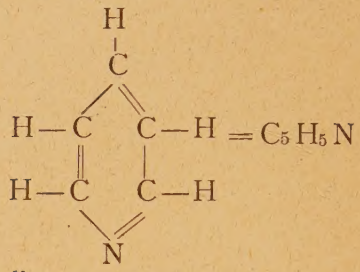
Das Piperidin



$= C_5H_{10}NH$

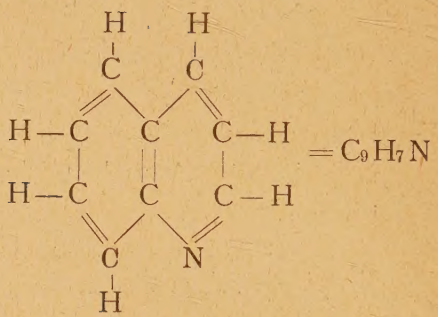
ein Körper, der zu den heterocyklischen Verbindungen gehört, verhält sich Chloriden gegenüber genau wie ein sekundäres aliphatisches Amin, es liefert also diesem vollkommen analoge Verbindungen. Dieses Verhalten des Piperidin ist durch das darin vorhandene Iminwasserstoffatom zu erklären.

Andere heterocyklische Körper, wie das Pyridin



$= C_5H_5N$

und das Chinolin



$= C_9H_7N$

liefern mit Siliciumtetrachlorid Additionsprodukte der Formel

$$SiCl_4 . 2\,C_5H_5N \quad \text{und}$$
$$SiCl_4 . 2\,C_9H_7N.$$

Harden[1] hat diese beiden Verbindungen beschrieben.

Nachdem so das Verhalten der Elemente der Hauptreihe der vierten Gruppe gegen sekundäre aliphatische Amine von Jerwitz eingehend untersucht war, erschien es von grossem Interesse, auch das Verhalten des Titan, des ersten Elementes der Nebenreihe der vierten Gruppe, das also dem Silicium am nächsten steht, kennen zu lernen.

---

[1]) Journ. chem. soc. 51, 47.

Das Titan zeigt, entsprechend seiner Stellung im periodischen System, in seinen Verbindungen mannigfache Analogien mit Silicium, dem ersten Element der Hauptgruppe, aber es zeigt auch grosse Verschiedenheit von demselben. So ist es bisher noch nicht gelungen, das Titan direkt an Kohlenstoff zu binden. Beim Silicium dagegen lassen sich solche Körper relativ leicht darstellen.

Es steht dieses Verhalten in vollkommener Übereinstimmung mit dem, was Mendelejeff[1] in seiner berühmten Abhandlung — Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente — schreibt: „Die Glieder der paaren Reihen liefern nicht, soweit bekannt, flüchtige Wasserstoff und metallorganische Verbindungen, wie die entsprechenden Glieder der unpaaren Reihen. Kein einziges von den Gliedern der paaren Reihen aus den höheren Gruppen hat bis jetzt metallorganische Verbindungen gegeben. Die Versuche von Buckton, Cahours u. A., vom $TiCl_4$ aus TiA_4 darzustellen, sind erfolglos geblieben, ungeachtet der grossen Ähnlichkeit zwischen $TiCl_4$, $SiCl_4$ und $SnCl_4$. Sollten daher metallorganische Verbindungen der paaren Elemente erhalten werden, so werden dieselben in ihrem Verhalten ganz verschieden von den bisher bekannten metallorganischen Körpern sein, ähnlich wie die Wasserstoffverbindungen von Pb, Cu, Ni in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Verbindungen aus unpaaren Reihen nicht übereinstimmen. Schwerlich werden flüchtige Wasserstoff- und Äthylverbindungen von Zr. Nb, Mo, W, Ur erhalten werden."

[2]) Ann. Suppl. VIII, 152.

Die kupferfarbenen Würfel, welche sich in Hochöfen bilden, in denen titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden, und welche man früher für metallisches Titan hielt, bestehen aus Cyantitan Stickstofftitan, entsprechend der empirischen Formel $Ti_{10} C_2 N_8$. Die Konstitution dieser Verbindung ist noch keineswegs aufgeklärt, so dass man immerhin mit der Möglichkeit rechnen kann, dass hier das Titan direkt an Kohlenstoff gebunden ist. Es ist aber wahrscheinlicher, dass in dem Cyantitan-Stickstofftitan der Stickstoff die Bindung zwischen Titan und Kohlenstoff vermittelt, denn das Titan zeigt bei hohen Temperaturen sehr grosse Affinität zu freiem Stickstoff, und es schliesst sich in dieser Beziehung dem Silicium und dem Bor, dem typischen Element der dritten Gruppe an. Von den Stickstoffverbindungen dieser drei Elemente sind folgende bekannt

$$BN$$
$$Si_2 N_3$$
$$Ti N;\ Ti N_2;\ Ti_3 N_4;\ Ti_5 N_6.$$

Die Kenntnis der Titanstickstoffverbindungen verdanken wir Wöhler.[1] Infolge der grossen Affinität des Titan zum Stickstoff war anzunehmen, dass sich das Titan auch in stickstoffhaltige organische Verbindungen einführen lassen würde. Diese Annahme ist durch die Untersuchungen bestätigt worden, die ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis vornahm.

In dem ersten Abschnitt des experimentellen Teils lasse ich eine genaue Beschreibung dieser Unter-

[1]) Ann. 73, 43; 103, 234.

suchungen folgen. Es ergab sich bei diesen Untersuchungen, dass das Titanchlorid mit stickstoffhaltigen organischen Körpern teils substitutionelle, teils additionelle Verbindungen liefert, welche den betreffenden Siliciumverbindungen vollkommen entsprechen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

$Ti\,Cl_3\,N\,(C_2\,H_5)_2$	$Si\,Cl_3\,N\,(C_2\,H_5)_2$
$Ti\,Cl_3\,N\,C_5\,H_{10}$	$Si\,Cl_3\,N\,C_5\,H_{10}$
$Ti\,Cl_4\,.\,2\,C_5\,H_5\,N$	$Si\,Cl_4\,.\,2\,C_5\,H_5\,N$
$Ti\,Cl_4\,.\,2\,C_9\,H_7\,N$	$Si\,Cl_4\,.\,2\,C_9\,H_7\,N$

Es ist mir jedoch nicht gelungen, aus diesen Titanverbindungen Körper zu erhalten, die den von Jerwitz dargestellten Diaminchlorostannaten entsprechen und die sich von einer Titanchloridchlorwasserstoffsäure ableiten würden. Es erfolgte stets bei diesen Versuchen eine Zersetzung der Körper unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure.

Das Verhalten des Siliciumtetrachlorid gegen Benzol und dessen Homologe hat A. Polis[1] eingehend studiert und gezeigt, dass alle Chloratome des Siliciumtetrachlorid durch aromatische Reste ersetzbar sind. So erhielt Polis, nach der von A. Michaelis und Reese[2] angegebenen Reaktion, das Siliciumtetraphenyl $Si\,(C_6\,H_5)_4$ und die höheren Homologen. Es gelang Polis auch, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Siliciumtetraphenyl das Triphenylsiliciumchlorid $Si\,Cl\,(C_6\,H_5)_3$ und das Diphenylsiliciumchlorid $Si\,Cl_2(C_6\,H_5)_2$ zu erhalten.

Wie J. Hertkorn[3] gezeigt hat, kann man auch die Chloratome des Siliciumtetrachlorid durch den Rest

---

[1]) Ber. 18, 1540; 19, 1012.
[2]) Ann. 229, 296.
[3]) Ber. 18, 1679.

C_6H_5O-, das Phenoxyl, ersetzen. Hertkorn erhielt so aus Siliciumtetrachlorid und Phenol das Tetraphenylsilicat $Si(OC_6H_5)_4$ und die höheren Homologen desselben. Es gelang ihm jedoch nicht, die Chloratome des Siliciumtetrachlorid einzeln durch Phenoxyl zu ersetzen. Hertkorn versuchte, diese Verbindungen $SiCl(OC_6H_5)_3$; $SiCl_2(OC_6H_5)_2$ und $SiCl_3(OC_6H_5)$ durch Behandeln des Tetraphenylsilicates mit Siliciumtetrachlorid zu erhalten, er bekam jedoch keine einheitliche Substanzen, sondern nur ein Gemisch von Tri- und Diphenylchlorsilicat, wie er auf Grund einer Kohlenwasserstoffbestimmung annahm.

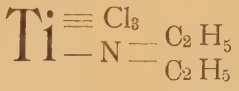
Bei meinen Untersuchungen fand ich nun, dass sich die Chloratome des Siliciumtetrachlorid relativ leicht und in beliebiger Zahl durch Phenoxyl ersetzen lassen, wenn man nur die berechnete Menge Phenol und einen geringen Überschuss von Siliciumtetrachlorid anwendet. Durch fraktionierte Destillation unter stark vermindertem Luftdruck sind diese Körper leicht rein zu erhalten. Die auf diese Weise nicht durch Phenoxyl ersetzten Chloratome des Siliciumtetrachlorid sind leicht mit Hülfe von Natriumäthylat gegen Äthoxyl C_2H_5O austauschbar.

Eine genaue Beschreibung dieser Verbindungen lasse ich im zweiten Abschnitte des experimentellen Teiles folgen.

Experimenteller Teil.

I.

Titanchlorid und Diäthylamin.



Bei einem Versuche, ob Titanchlorid und Diäthylamin mit einander in Reaktion treten würden, erhielt ich in folgender Weise einen festen, pulvrigen, braun aussehenden Körper. Zu, in wasserfreiem Benzol gelöstem, Diäthylamin wurde allmählich, ebenfalls in wasserfreiem Benzol gelöstes, Titanchlorid gegeben. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, unter Erwärmung schied sich eine braunschwarze Masse ab, die sich bald absetzte. Das Benzol filtrierte ich nun ab. Das Reaktionsprodukt war aber so hygroskopisch, dass es sich schon auf dem Filter zum grössten Teil wieder zersetzte. Bei einem zweiten Versuch filtrierte ich das Benzol nicht ab, sondern liess es im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure und Paraffin verdunsten. Es hinterblieb hierbei ein braun gefärbtes, amorphes

Pulver. Nun untersuchte ich die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers in den folgenden Lösungsmitteln: Äther, Petroläther, Ligroïn, Chloroform, Aceton, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und auch Diäthylamin. In keinem Falle löste sich jedoch das Pulver auf.

Einen konstanten Schmelzpunkt zeigte die Substanz nicht, sie sinterte allmählich zusammen und war auch bei sehr hohen Temperaturen unschmelzbar.

In Wasser und auch in Alkohol löste sich das Pulver leicht auf. Die Lösung zeigte saure Reaktion. Jedoch war in diesen Lösungen der Körper zersetzt, so dass er daraus nicht wieder erhalten werden konnte. Um die Zusammensetzung dieses Körpers, der unter Anwendung von einem Molekül Titanchlorid und vier Molekülen Diäthylamin dargestellt war, zu bestimmen, führte ich davon Chlor-, Titan- und Stickstoffbestimmungen aus. Die Resultate der Analysen liessen darauf schliessen, dass hier ein Additionsprodukt von einem Molekül Titanchlorid und vier Molekülen Diäthylamin vorhanden war; jedoch war es nicht mit Sicherheit festgestellt.

Da ich nun, wie vorhin gezeigt, den Körper wegen seiner vollkommenen Unlöslichkeit nicht durch Umkrystallisieren reinigen konnte, so musste ich bei der wiederholten Darstellung die Komponenten in ganz reinem und absolut trocknem Zustande in Anwendung bringen. Zu diesem Zweck liess ich das Diäthylamin mit etwas festem Ätzkali in einem Kölbchen, das mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, vierundzwanzig Stunden stehen und fraktionierte es dann. Das reine Diäthylamin fing ich in einer, mit einem

Chlorcalciumrohr verschlossenen Vorlage auf. Das Titanchlorid fraktionierte ich ebenfalls, hierbei hatte ich auch die Vorlage mit einem Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt. Um ganz sicher zu sein, dass auch das Benzol vollkommen wasserfrei sei, brachte ich dasselbe mit frisch gepresstem Natriumdraht zusammen.

Zur Darstellung wandte ich nun die berechneten Mengen (ein Molekül Titanchlorid und vier Moleküle Diäthylamin) an. In einem frisch getrockneten Erlenmeyer-Kolben verdünnte ich das Diäthylamin mit der ungefähr sechsfachen Menge wasserfreien Benzols und liess darauf allmählich das mit der ebenfalls sechsfachen Menge wasserfreien Benzols verdünnte Titanchlorid einwirken. Es entstand jetzt sofort ein rein gelber Niederschlag. Ich verschloss, nachdem ich den letzten Rest der Titanchloridlösung zugesetzt hatte, den Erlenmeyer-Kolben mit einem frisch gefüllten Chlorcalciumrohr. Der gelbe Niederschlag setzte sich bald zu Boden, so dass ich den grössten Teil des Benzols klar abgiessen konnte. Den Niederschlag brachte ich nun mit dem Rest des Benzols in einem Krystallisierschälchen in einem Vakuum-Exsikkator und trocknete ihn über Schwefelsäure und Paraffin. Beim Zerreiben des trocknen Pulvers zeigte sich, dass darin noch weisse Krystalle vorhanden waren, die, wie sich später ergab, aus salzsaurem Diäthylamin bestanden. Da dieses in heissem Benzol, wenn auch schwer, löslich ist, brachte ich das Pulver wieder in einen trocknen Erlenmeyer-Kolben, übergoss es mit wasserfreiem Benzol und erhitzte am Rückflusskühler, der mit einem herabhängenden

Chlorcalciumrohr verschlossen war, einige Zeit bis zum Sieden des Benzols. Nach dem das gelbe Pulver sich wieder abgesetzt hatte, dekantierte ich das Benzol noch warm. Das Pulver übergoss ich von neuem mit Benzol und wiederholte das Ausziehen so lange, bis das dekantierte Benzol ohne Rückstand verdunstete. Dieser Rückstand, der so in reichlicher Menge erhalten werden konnte, ergab sich als salzsaures Diäthylamin. Das erhaltene gelbe Pulver wurde wiederum im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben, wie vorhin angegeben. Einen Schmelzpunkt konnte ich jetzt auch nicht feststellen.

Das auf diese Weise erhaltene gelbe Pulver schien also das reine Reaktionsprodukt zu sein. Diese Annahme wurde durch die Analysen bestätigt. Es hatte sich aber nicht, wie zuerst erwartet, ein Additionsprodukt aus einem Molekül Titanchlorid und vier Molekülen Diäthylamin gebildet, sondern es war im Titanchlorid ein Chloratom durch — $N(C_2H_5)_2$, den Rest des Diäthylamin, ersetzt worden, unter Bildung von Chlorwasserstoff, der mit einem weiteren Molekül Diäthylamin salzsaures Salz bildete. Die Reaktion war also in folgender Weise verlaufen:

$$Ti\,Cl_4 + 2\,NH(C_2H_5)_2 = Ti\,Cl_3\,N(C_2H_5)_2 + NH\,C_2H_5\,H\,Cl.$$

Die Resultate der Analysen sind folgende.

I. Chlorbestimmung:
von $Ti\,Cl_3\,N(C_2H_5)_2$

0,2348 g angewandte Substanz gaben 0,4452 g Chlorsilber, entsprechend 0,1101 g Chlor oder 46,89 % Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
$Cl = 47{,}01\ \%$	$46{,}89\ \%$.

II. Titanbestimmung:
von $Ti\,Cl_3\,N\,(C_2\,H_5)_2$

0,2586 g angewandte Substanz gaben 0,090 g Titansäure entsprechend 0,054 g Titan oder 20,88 % Titan.

Berechnet:	Gefunden:
$Ti = 21{,}19\ \%$	$20{,}88\ \%$

III. Stickstoffbestimmung:
von $Ti\,Cl_3\,N\,(C_2\,H_5)_2$

0,130 g angewandte Substanz gaben 7,5 ccm N, die bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Temperatur von 22^0 8,508 mg N entsprechen.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 6{,}18\ \%$	$6{,}54\ \%$.

Die Chlorbestimmung führte ich in der Weise aus, dass ich die Substanz in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, mit reinem Calciumoxyd gemischt, längere Zeit glühte, dann den Inhalt des Rohres in Salpetersäure löste, filtrierte in dem klaren Filtrat das Chor mit Silbernitrat fällte und dann das Chlorsilber in bekannter Weise zur Wägung brachte.

Die Titanbestimmung führte ich in der Weise aus, dass ich die Substanz in Wasser löste und durch Zusatz von Ammoniak die Titansäure in Form ihres Orthohydrates abschied. Beim Erwärmen ballte sich der Niederschlag zusammen und liess sich nach dem

Erkalten relativ leicht filtrieren. Das Filter trocknete ich, nach dem Auswaschen, bei 100°, veraschte es und glühte den Rückstand in einem Platintiegel; hierbei ging das Hydrat in das Oxyd TiO_2 über, das ich zur Wägung brachte.

Die Stickstoffbestimmung führte ich nach der bekannten Methode von Dumas aus.

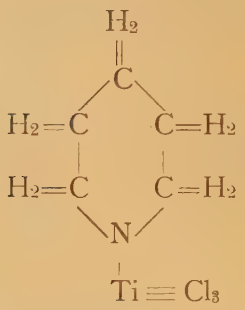
Titanchlorid und Diisobutylamin.

Unter denselben Vorsichtsmassregeln, die ich für den soeben beschriebenen Körper angegeben habe, liess ich nun zwei Moleküle Diisobutylamin und ein Molekül Titanchlorid auf einander einwirken. Es fand auch hier eine Reaktion statt, jedoch ergab dieselbe nicht das erwartete Resultat, denn es schied sich kein fester Körper ab, sondern es entstand eine klare, dunkel, fast schwarz gefärbte Lösung. Nach einigem Stehen in dem, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Erlenmeyer-Kolben trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die untere bildete eine schwarze, dicke, syrupartige Masse, während die obere aus klaren, farblosem Benzol bestand. Auch beim starken Abkühlen wurde die schwarze Masse nicht fest. Nun destillierte ich das Benzol auf einem Wasserbade ab: das Benzol ging klar über. Von dem schwarzen Rückstande brachte ich eine Probe auf einen Thonscherben, aber die ganze Masse wurde von dem Thonscherben aufgesogen. Nun übergoss ich die in dem Kolben noch

befindliche Masse mit wasserfreiem Petroläther und rieb sie mit einem Glasstab, vorläufig ohne Erfolg; erst bei starkem Abkühlen und längerem Reiben begann die Masse fest zu werden. Ich liess nun den Kolben in der Kältemischung längere Zeit stehen. Es war jetzt die ganze Masse fest geworden, jedoch nicht krystallinisch. Nun goss ich den Petroläther ab und zerrieb die feste Masse, da sie nicht hygroskopisch schien, auf einem Thonteller. Um nun das voraussichtlich darin enthaltene salzsaure Diisobutylamin zu entfernen, brachte ich das erhaltene Pulver in einen Erlenmeyer-Kolben und kochte es wiederholt mit wasserfreiem Benzol an einem, mit einem frisch gefüllten Chlorcalciumrohr versehenen, Rückflusskühler aus. In dem dekantierten Benzol war auch thatsächlich salzsaures Diisobutylamin enthalten. Das zurückbleibende, fast farblose, schwach bräunlich gefärbte Pulver trocknete ich nun vollkommen im Vakuum-Exikkator über Schwefelsäure und Paraffin. Darauf führte ich davon Chlor-, Stickstoff und Titanbestimmungen aus, jedoch ergaben die Analysen Resultate, aus denen eine einheitliche Zusammensetzung des Körpers nicht zu erkennen war.

Auch bei wiederholter Darstellung unter Anwendung grösserer Vorsicht war es mir nicht gelungen, einen einheitlichen Körper zu erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie die bei dem ersten Körper angegebenen. Ein Schmelzpunkt war auch nicht festzustellen.

Titanchlorid und Piperidin.



Nachdem ich das Piperidin in der vorhin für das Diäthylamin angegebenen Weise mit Ätzkali behandelt hatte, brachte ich es mit frisch destilliertem Titanchlorid in wasserfreier Benzollösung unter den vorher angegebenen Vorsichtsmassregeln zusammen. Hierbei wandte ich auf 2 Moleküle Piperidin ein Molekül Titanchlorid an. Die Reaktion verlief in der erwarteten und gewünschten Weise ganz glatt. Das Reaktionsprodukt war hier ein grün lichgelbes, amorphes Pulver, das auch stark hygroskopisch war. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel entsprach vollkommen dem des oben beschriebenen Körpers; auch hier konnte ich keinen Schmelzpunkt bestimmen.

Die Zusammensetzung des Körpers war die erwartete, wie die Analysen ergaben.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

I. Chlorbestimmung:

von $Ti\,Cl_3\,N\,C_5\,H_{10}$

0,3302 g angewandte Substanz gaben 0,5948 g Chlorsilber, entsprechend 0,1471 g Chlor oder 44,54% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 45,07 %	44,54 %.

II. Stickstoffbestimmung:
von $TiCl_3NC_5H_{10}$

0,3716 g angewandte Substanz gaben 23 ccm. Stickstoff, die bei einem Barometerstand von 758 mm. und einer Temperatur von 25^0 25,576 mg. Stickstoff entsprechen.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,86 %	6,88 %.

Titanchlorid und Dimethylanilin.

Bei einem Versuch zeigt sich, dass Titanchlorid und Dimethylanilin mit einander in Reaktion treten.

Unter den oben angegebenen Vorsichtsmassregeln liess ich nun zwei Moleküle Dimethylanilin und 1 Mol. Titanchlorid auf einander einwirken. Ich erhielt auf diese Weise ein äusserst hygroskopisches, graugrünes Pulver, das sich sogar im Exsikkator über Schwefelsäure nicht unzersetzt trocknen liess. Ich musste also schon bei der Darstellung und auch bei Trocknen des Körpers mit noch grösserer Vorsicht verfahren. Zu diesem Zweck stellte ich mir folgenden Apparat zusammen. Einen weithalsigen Erlenmeyer-Kolben verschloss ich mit einem doppelt durchbohrten Kork. In der einen Durchbohrung befand sich ein mit einem frisch gefüllten, herabhängendem Chlorcalciumrohr verschlossener Tropftrichter, die andere Durchbohrung war mit einem ebenfalls frisch gefüllten, herabhängenden Chlorcalciumrohr verschlossen. Den ganzen Apparat trocknete ich, um jede Spur von Feucktigkeit aus-

zuschliessen, längere Zeit im Trockenschrank. Den Vakuum-Exsikkator füllte ich mit Phosphorsäureanhydrid und setzte auch eine Schale mit Paraffin hinein. Eine Krystallisierschale, die ich vorher auch im Trockenschrank längere Zeit stehen liess, liess ich in dem Exsikkator erkalten.

Nachdem der eben beschriebene Apparat erkaltet war, gab ich in den Erlenmeyer-Kolben das nach der schon wiederholt erwähnten Methode vollkommen getrocknete und gereinigte Dimethylanilin und verdünnte es mit der sechsfachen Menge absolut wasserfreien Benzols. In den Tropftrichter gab ich das frisch destillierte Titanchlorid und verdünnte es gleichfalls mit der sechsfachen Menge absolut wasserfreien Benzols. Angewandt habe ich auch hier zwei Moleküle Dimethylanilin und ein Molekül Titanchlorid.

Unter Abkühlung des Erlenmeyer-Kolben liess ich nun die Titanchloridlösung zu der Dimethylanilinlösung langsam hinzufliessen. Es bildete sich jetzt in reichlicher Menge ein graugrüner Niederschlag, der sich bald absetzte, so dass ich das Benzol abgiessen konnte. Ich dekantierte den Niederschlag noch einigemal mit absolut wasserfreiem Benzol, bis das Benzol ohne Rückstand verdunstete. Nun spülte ich den Niederschlag mit Benzol in die vorher getrocknete Krystallisierschale und brachte ihn in den mit Phosphorsäureanhydrid beschickten Exsikkator. Durch Evakuieren verdunstete ich das Benzol und liess den Niederschlag im luftverdünnten Raum vollkommen trocknen. Vor dem Öffnen des Exsikkators liess ich stets einen getrockneten Luftstrom in denselben eintreten. Das grau-

grüne Pulver zeigte sich als unlöslich in fast allen Lösungsmitteln, nur in Wasser und Alkohol löste es sich mit blauer Farbe, die beim Erwärmen verschwand. Die Lösungen zeigten saure Reaktion. Es war also eine Zersetzung eingetreten. Einen Schmelzpunkt zeigte der Körper nicht.

Die nun zuerst ausgeführte Stickstoffbestimmung liess darauf schliessen, dass hier vielleicht ein Körper vorlag, in dem das Titan direkt an Kohlenstoff gebunden war und zwar in der Weise, dass im Benzolkern des Dimethylanilin zum Stickstoff in der para-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch den Rest — Ti $\equiv$ Cl_3 versetzt war. Dies war jedoch nicht der Fall, wie die nun ausgeführten Chlor-, Titan- und Kohlenwasserstoffbestimmungen zeigten.

Es ist also durch dieses Verhalten des Titanchlorid zum Dimethylanilin wieder der Beweis geliefert, dass es kaum möglich ist, das Titan direkt an Kohlenstoff zu binden.

Aus den Resultaten der Bestimmungen war eine einheitliche Zusammensetzung des erhaltenen Körpers nicht zu erkennen; jedoch schien eine Addition von einem Molekül Titanchlorid und zwei Molekülen Dimethylanilin wahrscheinlich.

Diese Annahme wurde durch die Zusammensetzung des nun zunächst zu beschreibenden Körpers bestätigt, der sicher als eine Addition in den eben vorausgesetzten Verhältnissen anzusehen ist.

Titanchlorid und Pyridin.

$TiCl_4 . 2 C_5H_5N$.

In der soeben angegebenen Weise liess ich auf zwei Moleküle Pyridin ein Molekül Titanchlorid einwirken. Es schied sich sofort ein gelbes Pulver ab, das nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid und Paraffin analysiert werden konnte.

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprachen denen der oben beschriebenen Körper.

Einen Schmelzpunkt zeigte auch dieser Körper nicht.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

I. Chlorbestimmung

von $TiCl_4 . 2 C_5H_5N$

0,210 g angewandte Substanz gaben 0,3427 g Chlorsilber entsprechend 0,0847 g Chlor oder 40,33 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 40,80 %	40,33 %

II. Chlorbestimmung:

von $TiCl_4 . 2 C_5H_5N$

0,1850 g angewandte Substanz gaben 0,3026 g Chlorsilber, entsprechend 0,0748 g Chlor oder 40,43 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 40,80 %	40,43 %

I. Titanbestimmung:

von $TiCl_4 . 2 C_5H_5N$.

0,210 g angewandte Substanz gaben 0,0485 g Titansäure, entsprechend 0,0291 g Titan oder 13,85 % Ti.

Berechnet:	Gefunden:
Ti = 13,79 % g	13,85 %

II. Titanbestimmung:

von $TiCl_4 . 2C_5H_5N$

0,1850 g angewandte Substanz gaben 0,0424 g Titansäure, entsprechend 0,0254 g Titan oder 13,73% Ti.

Berechnet:	Gefunden:
Ti = 13,79%	13,73%

Die Titanbestimmung führte ich nach der vorher angegebenen Methode aus.

Die Chlorbestimmung konnte ich bei diesem Körper in der Weise ausführen, dass ich direkt im Filtrat von der Titanbestimmung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlorsilber fällte.

Titanchlorid und Triäthylamin.

Nachdem die Einwirkung des Titanchlorids auf Pyridin in so glatter Weise verlaufen war, versuchte ich nun, in welcher Weise das Titanchlorid mit einem tertiären aliphalischen Amin, dem Triäthylamin reagieren würde. Unter den nötigen, schon beschriebenen, Vorsichtsmassregeln liess ich auf zwei Moleküle Triäthylamin ein Molekül Titanchlorid einwirken.

Es enstand hierbei nicht der erhoffte und erwartete Niederschlag, sondern es schied sich allmählich eine syrupartige Masse ab, die auch nach dem Reiben mit einem Glasstabe unter wasserfreiem Petroleumäther in einer Kältemischung nicht fest wurde. Auch bei nochmaliger Darstellung unter starker Abkühlung während der Reaktion gelang es mir nicht, einen festen Körper zu erhalten.

Titanchlorid und Chinolin.

$TiCl_4 . 2C_9H_7N$.

Ebenso glatt, wie die Einwirkung des Titanchlorids auf Pyridin, verlief der nun unternommene Versuch der Einwirkung des Titanchlorids auf Chinolin.

Ich liess in derselben Weise, wie früher, auf zwei Moleküle des getrockneten und destillierten Chinolin ein Molekül Titanchlorid einwirken. Es entstand sofort ein intensiv rot gefärbter Niederschlag, der sich sehr bald absetzte. Das überstehende Benzol war farblos. Ich dekantierte den Niederschlag einige Male mit wasserfreiem Benzol und trocknete ihn dann im Vakuum-Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid und Paraffin. Dieser Körper verhielt sich gegen Lösungsmittel wie die bisher beschriebenen Körper. Ein Schmelzpunkt war auch hier nicht festzustellen. Schon beim gelinden Erwärmen verlor das Pulver seine rote Farbe und wurde fast weiss. Auch beim Kochen mit Benzol fand diese Farbenänderung statt. Ebenso verschwand bei längerem Aufbewahren die Färbung nach und nach.

Aus der wässrigen, farblosen Lösung konnte ich auch hier mit Ammoniak die Titansäure fällen und aus dem Filtrat das Chlorsilber nach dem Ansäuern mit Salpetersäure.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

I. Chlorbestimmung:

von $TiCl_4 . 2C_9H_7N$

0,1684 g angewandte Substanz gaben 0,2138 g Chlorsilber, entsprechend 0,0528 g Chlor oder 31,35 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 31,69 %	31,35 %

II. Titanbestimmung:

von $TiCl_4 . 2C_9H_7N$

0,1684 g angewandte Substanz gaben 0,0304 g Titansäure, entsprechend 0,01824 g Titan oder 10,83 % Ti.

Berechnet:	Gefunden:
Ti = 10,71 %	10,83 %.

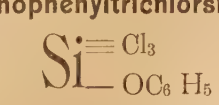
Titanchlorid und Chinaldin.

Bei der Einwirkung von einem Molekül Titanchlorid auf zwei Moleküle Chinaldin unter den nötigen Vorsichtsmassregeln zur Fernhaltung von Feuchtigkeit erhielt ich wiederum keinen festen Körper, sondern nur eine schwarze, syrupartige Masse, die sich nicht in den festen Zustand überführen liess.

In Wasser war die Masse klar mit saurer Reaktion löslich. Es ist anzunehmen, dass hier ein Additionsprodukt von einem Molekül Titanchlorid und zwei Molekülen Chinaldin vorlag.

II.

Monophenyltrichlorsilicat.



Durch Zusammenbringen von Siliciumchlorid und überschüssigem Phenol in geeigneter Weise war es, wie schon in der Einleitung angegeben, Hertkorn[1] gelungen, das Tetraphenylsilicat zu erhalten.

[1]) Ber. 18, 1679.

Ich versuchte nun, in derselben Weise mit entsprechend weniger Phenol das Monophenyltrichlorsilicat zu erhalten.

Das zur Anwendung kommende Phenol trocknete ich vorher im Exsikkator über Schwefelsäure; es war dies notwendig, weil schon eine geringe Menge Feuchtigkeit zersetzend wirkte. Es ergab sich bei wiederholter Darstellung als zweckmässig, nicht genau die berechnete Menge der Komponenten anzuwenden, sondern vom Siliciumchlorid einen geringen Überschuss zu nehmen, da sich leicht ein Silicat, das mehrere Phenolreste enthält, bildet. Die abgewogene Menge der Komponenten brachte ich in einem Erlenmeyer-Kolben zusammen. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion eintrat, erwärmte ich den Kolben an einem Rückflusskühler, der mit einem frisch gefüllten, herabhängenden Chlorcalciumrohr verschlossen war, im Ölbade auf 60 °. Jetzt trat eine lebhafte Reaktion ein, wobei sich reichlich Chlorwasserstoff entwickelte. Als nach einigen Stunden die Reaktion nachliess, erhöhte ich die Temperatur allmählich bis zum Sieden der Flüssigkeit. Nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung beendet war, liess ich das Reaktionsprodukt langsam abkühlen: es war eine leichtbewegliche, gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit fraktionierte ich nun wiederholt im luftverdünnten Raum.

Bei der ersten Destillation, die ich bei 15 mm Druck ausführte, fing ich drei Fraktionen auf:

I.	Fraktion	bis	60 ° C.
II.	„	60 ° „	120 ° C.
III.	„	120 ° „	160 ° C.

Es war fast der ganze Inhalt des Fraktionierkolbens überdestilliert, den Hauptanteil bildete die zweite Fraktion, und diese destillierte ich nun von neuem wiederum bei 15 mm Druck. Die Temperatur stieg bis 76 ° C., ohne dass mehr als einige Tropfen überdestillierten, bei 76 ° aber begann eine regelmässige Destillation: ich wechselte also die Vorlage, und nun ging fast die ganze Menge der Flüssigkeit bei 76—77 ° C. über. Es war dieses Destillat das Monophenyltrichlorsilicat. Dieser Körper bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Beim Stehen an der Luft zersetzt sie sich unter Abscheidung von Kieselsäure. Mit Wasser erfolgt diese Zersetzung sofort sehr lebhaft unter Erwärmung. Mit wasserfreiem Äther ist die Flüssigkeit leicht mischbar.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Chlorbestimmung
von $SiCl_3OC_6H_5$

0,1467 g angewandte Substanz gaben 0,2777 g Chlorsilber, entsprechend 0,0686 g Chlor oder 46,76 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 46,81 %	46,76 %

II. Chlorbestimmung
von $SiCl_3OC_6H_5$

0,0690 g angewandte Substanz gaben 0,1298 g Chlorsilber, entsprechend 0,0321 g Chlor oder 46,52 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 46,81 %	46,52 %

III. Siliciumbestimmung
von $SiCl_3OC_6H_5$

0,4217 g angewandte Substanz gaben 0,1085 g Kieselsäure, entsprechend 0,0506 g Silicium oder 11,99 % Si.

Berechnet:	Gefunden:
Si = 12,30 %	11,99 %

Die Chlorbestimmung hatte ich durch Glühen der Substanz mit chemisch reinem Kalk gemacht.

Zur Siliciumbestimmung benutzte ich die Zersetzung des Monophenyltrichlorsilicats mit Wasser. Die beim Eindampfen ausgeschiedene Kieselsäure löste ich in reiner Natronlauge auf und brachte sie nach wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure in bekannter Weise zur Wägung.

Diphenyldichlorsilicat.

$$Si \begin{matrix} = Cl_2 \\ = (OC_6H_5)_2 \end{matrix}$$

In der eben beschriebenen Weise liess ich nun auf ein Molekül Siliciumchlorid zwei Moleküle Phenol einwirken. Die Reaktion verlief ebenso wie vorhin. Das Reaktionsprodukt war eine gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die ich auch im luftverdünnten Raum destillierte. Bei der ersten Destillation bei 15 mm Druck fing ich drei Fraktionen auf.

I.	Fraktion		bis	125 ° C.
II.	„	125 °	„	185 ° C.
III.	„	185 °	„	215 ° C.

Die zweite Fraktion enthielt die Hauptmenge der Flüssigkeit, ich destillierte sie von neuem bei 15 mm Druck und fing wieder drei Fraktionen auf:

I. Fraktion bis 150 ° C.
II. „ 150 ° „ 185 ° C.
III. „ 185 ° „ 200 ° C.

Die Fraktionen I und III waren verschwindend klein gegen Fraktion II, die ich nochmals unter denselben Bedingungen destillierte. Jetzt erhielt ich bei 159 bis 162 ° C. das reine Diphenyldichlorsilicat.

Dieser Körper war an der Luft etwas beständiger, wie das Monophenyltrichlorsilicat, mit Wasser erfolgte aber auch lebhafte Zersetzung unter Erwärmung. Mit eiskaltem Wasser erfolgte die Zersetzung bedeutend langsamer, es sank darin die Flüssigkeit erst in ölartigen Tropfen unter.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

Chlorbestimmung
von $SiCl_2(OC_6H_5)_2$

0,20 g angewandte Substanz gaben 0,1986 g Chlorsilber, entsprechend 0,0491 g Chlor oder 24,55 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,91 %	24,55 %

Triphenylmonochlorsilicat.

$$Si \begin{matrix} -Cl \\ \equiv (OC_6H_5)_3 \end{matrix}$$

Nach der vorher beschriebenen Methode liess ich nun drei Moleküle Phenol und ein Molekül Siliciumchlorid auf einander einwirken; das Reaktionsprodukt

war eine gelbliche, dicke Flüssigkeit, die ich ebenfalls im luftverdünnten Raum destillierte. Bei der ersten Destillation bei 20 mm Druck konnte ich nicht die ganze Menge überdestillieren, da bei der Temperatur von 250° C das Destillat in der Vorlage fest wurde und auch das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens verstopfte. Es hatte sich hier das höhere Substitutionsprodukt, das von Hertkorn beschriebene Tetraphenylsilicat, gebildet. Die aufgefangenen flüssigen Fraktionen waren bei folgenden Temperaturen übergegangen:

I. Fraktion bis 200° C
II. Fraktion 200° bis 250° C.

Bei der wiederholten Destillation der zweiten Fraktion bei 15 mm Druck fing ich folgende Fraktionen auf:

I. Fraktion 200° bis 225° C
II. Fraktion 225° bis 240° C.

Schon nach kurzer Zeit wurde die zweite Fraktion zum Teil fest, es lag also hier ein Gemisch vor und musste das gewünschte Triphenylmonochlorsilicat folglich in der ersten Fraktion enthalten sein; diese destillierte ich also von neuem und zwar auch bei 15 mm Druck.

Bei einer Temperatur von 209° bis 212° C erhielt ich nun die Hauptmenge des Destillats, bestehend aus reinem Triphenylmonochlorsilicat. Dieser Körper bildete eine dicke, wasserhelle Flüssigkeit, die sich mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur nur langsam zersetzte; sie sank zuerst in ölartigen Tropfen im Wasser unter, und die Zersetzung begann erst

nach einiger Zeit ganz allmählich. Beim Kochen ging die Zersetzung schneller vor sich.

Zwei Chlorbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. Chlorbestimmung:
von $SiCl(OC_6H_5)_3$

0,3382 g angewandte Substanz gaben 0,1440 g Chlorsilber, entsprechend 0,0356 g Chlor oder 10,52 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,36 %	10,52 %

II. Chlorbestimmung:
von $SiCl(OC_6H_5)_3$

0,6756 g angewandte Substanz gaben 0,2794 g Chlorsilber, entsprechend 0,0691 g Chlor oder 10,22 %.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,36 %	10,22 %

Monophenyl-triäthyl-silicat.

$$Si \begin{matrix} -OC_6H_5 \\ \equiv (OC_2H_5)_3 \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Körpers, den man auch als einen Ester der Orthokieselsäure bezeichnen kann, verfuhr ich folgendermassen.

In einem Rundkolben stellte ich vollkommen alkoholfreies Natriumäthylat frisch dar und zwar genau die berechnete Menge: auf ein Molekül des Monophenyl-trichlorsilicates drei Moleküle Natriumäthylat. Nachdem das Natriumäthylat im Wasserstoffstrome vollständig erkaltet war, übergoss ich es mit absolut

wasserfreiem Äther und gab das ebenfalls mit wasserfreiem Äther verdünnte Monophenyl - trichlor - silicat hinzu. Es trat nicht sofort Reaktion ein, sondern erst bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Es wurde das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis der ganze Kuchen des Natriumäthylats verschwunden war.

Nachdem sich nun das bei der Reaktion entstandene Chlornatrium abgesetzt hatte, filtrierte ich die ätherische Lösung rasch durch ein Faltenfilter in einen Fraktionierkolben und destillierte auf dem Wasserbade den Äther unter Durchsaugen eines schwachen, gut getrockneten Lufstromes ab. Es hinterblieb in dem Kolben eine klare, wasserhelle Flüssigkeit, die sich wieder sehr leicht in Äther löste und so aus dem Fraktionierkölbchen in eine Krystallisierschale gespült werden konnte. Den Äther liess ich nun im Vakuum - Exsikkator über conc. Schwefelsäure verdunsten. Die zurückbleibende klare Flüssigkeit zeigte keine Chlorreaktion mehr, es war also das Chlor des Monophenyl - trichlor - silicats vollständig durch Äthoxyl ersetzt. Bei längerem Aufbewahren wurde der Körper immer dickflüssiger. Ein Versuch, den so erhaltenen Körper im luftverdünnten Raum zu destillieren, musste aufgegeben werden, da sich schon bei niederer Temperatur der Körper unter Dampfentwickelung zu zersetzen schien. Mit Wasser zersetzte sich der Körper langsam unter Abspaltung von Kieselsäure. Eine sofort nach der Darstellung vorgenommene Kieselsäure- und Kohlenwasserstoffbestimmung ergaben folgende Resultate:

Kieselsäurebestimmung:

von $Si(OC_2H_5)_3OC_6H_5$

0,1948 g angewandte Substanz gaben 0,0450 g Kieselsäure, entsprechend 0,0210 g Silicium oder 10,78 % Si.

Berechnet:	Gefunden:
Si = 10,93 %	10,78 %

Kohlenwasserstoffbestimmung:

von $Si(OC_2H_5)_3OC_6H_5$

0,1872 g angewandte Substanz gaben 0,3840 g Kohlensäure oder 55,94 % C und 0,1329 g Wasser oder 7,88 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,25 %	55,94 %
H = 7,81 „	7,88 „.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung führte ich in der Weise aus, dass ich die Flüssigkeit in einem Platinschiffchen mit Platinmohr mischte und dann in der üblichen Weise verbrannte.

Diphenyl-diäthyl-silicat.

$$Si{=}(OC_6H_5)_2$$
$$Si{=}(OC_2H_5)_2$$

In der soeben beschriebenen Weise liess ich ein Molekül Diphenyldichlor-silicat und zwei Moleküle vollkommen alkoholfreies Natriumäthylat, das gleichfalls frisch dargestellt war, auf einander einwirken. Das Reaktionsprodukt behandelte ich in derselben Weise und erhielt so ebenfalls eine klare, wasserhelle Flüssigkeit, die vollkommen chlorfrei war.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung im Platinschiff mit Platinmohr ergab folgendes Resultat:

Kohlenwasserstoffbestimmung:
von $Si(OC_2H_5)_2(OC_6H_5)_2$

0,2330 g angewandte Substanz gaben 0,5412 g CO_2 oder 63,34 % C und 0,1392 g H_2O oder 6,63 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,15 %	63,34 %
H = 6,57 „	6,63 „.

Triphenyl-monoäthylsilicat.

$$Si \equiv (OC_6H_5)_3 \\ -OC_2H_5$$

Unter den soeben beschriebenen Bedingungen liess ich auf ein Molekül Triphenyl-monochlor-silicat ein Molekül vollkommen alkoholfreies Natriumäthylat einwirken. Das Reaktionsprodukt war zwar auch eine Flüssigkeit, konnte jedoch als solche nicht analysiert werden, da sich schon beim Verdunsten des Äthers ein fester Körper ausschied, der nun in Äther unlöslich geworden war. Der feste Körper war vollkommen chlorfrei.

Zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen, die ich ebenfalls unter Anwendung von Platinmohr ausführte, ergaben aber Resultate, die nicht die oben angegebene Zusammensetzung des Körpers

bestätigten, sondern vielmehr zeigten, dass der feste Körper in folgender Weise zusammengesetzt war:

$$Si \begin{matrix} -OH \\ =(OC_6H_5)_2 \\ -OC_2H_5 \end{matrix}$$

Es ist also anzunehmen, dass die zuerst gebildete Flüssigkeit das sehr unbeständige Triphenyl-monoäthyl-silicat darstellt, dass dieses jedoch schon bei kurzer Berührung mit der Luft in einen sauren Äther übergeht.

Die Resultate der Kohlenwasserstoffbestimmungen sind folgende:

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1885 g angewandte Substanz gaben 0,4173 g CO_2 oder 60,37 % C und 0,1040 g H_2O oder 6,13 % H

Berechnet für $Si \begin{matrix} =(OC_6H_5)_3 \\ -OC_2H_5 \end{matrix}$ Gefunden:

C = 68,18 %	60,37 %
H = 5,68 „	6,13 „

Berechnet für $Si \begin{matrix} -OH \\ =(OC_6H_5)_2 \\ -OC_2H_5 \end{matrix}$ Gefunden:

C = 60,86 %	60,37 %
H = 5,79 „	6,13 „

II. Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2250 g angewandte Substanz gaben 0,4970 g CO_2 oder 60,24 % C und 0,1270 g H_2O oder 6,27 % H.

Berechnet für

$Si \equiv (OC_6H_5)_3$
$\quad\; - OC_2H_5$

Gefunden:

C = 68,18 % 60,24 %
H = 5,68 „ 6,27 „

Berechnet für

$Si \equiv (OC_6H_5)_2$
$\quad\; - OC_2H_5$
$\quad\; - OH$

Gefunden:

C = 60,86 % 60,24 %
H = 5,79 „ 6,27 „

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Grossherzoglichen Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, meinem hochverehrten Lehrer, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für die mir zu jeder Zeit und in liebenswürdigster Weise von ihm gewordene Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.